

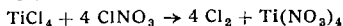
## CINO<sub>3</sub> als Ausgangsmaterial für Acylnitrate Über Acylnitrate und Acylperchlorate (IV.)<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER  
und Dipl.-Chem. K. BRÄNDLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

Wir haben gezeigt<sup>2, 3)</sup>, daß Acylnitrate aus Säureanhydriden bzw. Säurechloriden und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhältlich sind. Es war nun möglich, mit „Chlornitrat“ aus Säurechloriden bei tiefen Temperaturen unter Freiwerden von elementarem Chlor Acylnitrate in sehr großer Reinheit zu gewinnen.

Bei -80 °C bildete sich ohne Lösungsmittel aus TiCl<sub>4</sub> in heftiger Reaktion Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

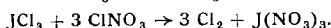


in Form schöner Kristallnadeln; SnCl<sub>4</sub> reagierte bei 0 °C explosionsartig; bei -60 °C verlief die Umsetzung ruhig nach:



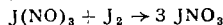
und ließ weißes, in langen Nadeln kristallisierendes Zinntetra-nitrat entstehen, das bei +40 °C im Hochvakuum sublimiert werden konnte.

Erstmals gelang die Darstellung eines eindeutigen Jod-tri-nitrats J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, indem JCl<sub>3</sub> und ClNO<sub>3</sub> bei -30 °C umgesetzt wurden:



Es entstand als sehr feuchtigkeitsempfindliches gelbes Pulver, das sich ab etwa 0 °C zersetzte.

Der Versuch, analog aus JCl ein JNO<sub>3</sub> darzustellen, führte nicht zum Ziele, da das bei der Reaktion JCl + ClNO<sub>3</sub> → Cl<sub>2</sub> + JNO<sub>3</sub> entstehende Chlor sofort weiteres JCl zu JCl<sub>3</sub> oxydierte und somit stets ein Gemisch von JNO<sub>3</sub> mit J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> entstand. Dagegen konnte reines JNO<sub>3</sub> nach:



durch Zutropfen von in Frigen® gelöstem Jod zu einer Suspension von J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Frigen bei Temperaturen unterhalb 0 °C unter Rühren – oder auch durch Zugabe von Jod zu einem auf obige Weise aus JCl und ClNO<sub>3</sub> erhaltenen Gemisch von JNO<sub>3</sub> und J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – erhalten werden. JNO<sub>3</sub> zersetzte sich ebenfalls bei etwa 0 °C unter NO<sub>2</sub>-Entwicklung.

Außer durch Analyse konnte der Beweis für das Vorliegen von reinem JNO<sub>3</sub> durch Umsetzung mit Pyridin erbracht werden, wobei J(pyr)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> entstand, das die gleichen Eigenschaften wie das von Carlsohn<sup>4)</sup> beschriebene, aus Jod, Silbernitrat und Pyridin aus Äther ausgefällte J(pyr)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> aufwies (Fp 138 °C). Ein Si(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> konnte aus SiCl<sub>4</sub> und ClNO<sub>3</sub> ebensowenig wie aus SiCl<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten werden.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 536]

<sup>1)</sup> III. siehe vorstehende Mitteilung. – <sup>2)</sup> M. Schmeisser u. D. Lützow, diese Ztschr. 66, 230 [1954]. – <sup>3)</sup> M. Schmeisser, diese Ztschr. 67, 493 [1955]. – <sup>4)</sup> H. Carlsohn, Habil.-Schrift, Verlag Hirzel, Leipzig 1932.

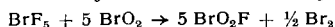
## Neue Darstellungsweisen für Bromylfluorid BrO<sub>2</sub>F Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (VIII.)<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dr. E. PAMMER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

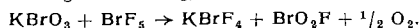
Im Anschluß an unsere erste Mitteilung über die Darstellung von BrO<sub>2</sub>F<sup>2)</sup> ist es uns gelungen, einfacher und mit größeren Ausbeuten arbeitende Verfahren zu finden.

BrO<sub>2</sub> konnte mit BrF<sub>5</sub> bei -60 ° bis -50 °C gemäß:

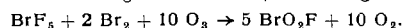


umgesetzt werden.

Die Umgehung von BrO<sub>2</sub> als Ausgangsmaterial war möglich durch Anwendung von KBrO<sub>3</sub>, das bei -50 °C mit BrF<sub>5</sub> reagierte.

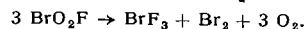


(Umsetzung von KBrO<sub>3</sub> mit HSO<sub>3</sub>F lieferte kein BrO<sub>2</sub>F). Schließlich führten die gewonnenen Erfahrungen zur Anwendung von elementarem Brom als Ausgangsmaterial; durch flüssiges Brom (ca. 1 ml) wurde in Gegenwart von BrF<sub>5</sub> (ebenfalls ca. 1 ml) langsam bei -5 °C ein mit Sauerstoff verdünnter Ozon-Strom, wie er aus dem Ozonisator geliefert wurde, hindurehgeleitet:



Durch anschließende fraktionierte Kondensation (die Temperatur der das Reaktionsprodukt enthaltenden Falle wurde allmählich auf -20 °C gebracht) konnten BrO<sub>2</sub>F (bei -55 °C), unumgesetztes Brom und BrF<sub>5</sub> (bei Temp. der flüss. Luft) glatt voneinan-

der getrennt werden. Bei -25 ° bis -20 °C ist BrO<sub>2</sub>F gut im Hochvakuum sublimierbar; der Schmelzpunkt wurde im Gegensatz zu unserer ersten Mitteilung<sup>2)</sup> bei allen genannten Verfahren – auch bei der ursprünglichen Darstellungsweise aus BrO<sub>2</sub> und Fluor – zu -9 °C gefunden. Bei +56 °C zerfällt BrO<sub>2</sub>F stürmisch etwa nach:



Gelegentlich des Umgangs mit BrF<sub>5</sub> konnten die bisher unbekannten Verbindungen BrF<sub>5</sub>·2 SbF<sub>5</sub> und BrF<sub>5</sub>·SO<sub>3</sub> dargestellt werden. (BrF<sub>5</sub> vereinigte sich mit SbF<sub>5</sub> beim Fp des BrF<sub>5</sub> (-61 °C) zur genannten weißen Verbindung, die bei ca. +60 °C eine blutrote Schmelze ergab; mit SO<sub>3</sub> reagierte BrF<sub>5</sub> erst bei seiner Siedetemperatur (+40 °C) zu einer gelben, honigartig viscosen Flüssigkeit, die selbst bei -70 °C noch nicht erstarrte. Mit Wasser reagierte BrF<sub>5</sub>·SO<sub>3</sub> explosionsartig).

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 537]

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung: M. Schmeisser u. W. Fink, vorstehend. – <sup>2)</sup> M. Schmeisser u. E. Pammer, diese Ztschr. 67, 156 [1955].

## Neue Wege zur Darstellung von SiS<sub>2</sub>

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER  
Dr. HANS MÜLLER und Dr. W. BURGEMEISTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

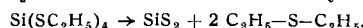
Zur Erforschung von Verbindungen, die die Si-S-Bindung enthalten, benötigten wir größere Mengen von reinem SiS<sub>2</sub>. Wir suchten daher die bisher bekannten Verfahren durch einfachere zu ersetzen:

1. Für die laufende Herstellung erwies sich die Umsetzung von Silicium mit H<sub>2</sub>S bei 1500 °C recht geeignet, weil hierbei – wenn reines Si verwendet wurde – ein reines SiS<sub>2</sub> ohne besonderen Aufwand entstand.

2. Für die gelegentliche Herstellung von kleineren Mengen SiS<sub>2</sub> war es zweckmäßig, Schwefel-Dampf oder H<sub>2</sub>S bei 1100–1200 °C über Silicide, wie Mg<sub>2</sub>Si oder CaSi<sub>2</sub> zu leiten.

3. Besonders heftig vereinigten sich Silicide (wie Mg<sub>2</sub>Si) mit Schwefelchloriden (z. B. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) schon beim Erwärmen des Gemischs in der Bunsenflamme unter Bildung von SiS<sub>2</sub>. Diese Reaktion konnte als Startreaktion für die nicht immer wünschgemäß einsetzende Vereinigung von Silicium mit Schwefel herangezogen werden, indem dem Si/S-Gemisch eine kleine Menge Mg<sub>2</sub>Si beigemischt und die Gesamtmasse mit etwas S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> angefeuchtet wurde. Beim lokalen Erhitzen von nur einer Stelle setzte sich die Reaktion alsbald gleichmäßig durch die Gesamtmasse fort.

4. Ein völlig neuer Weg ist die thermische Zersetzung von Kieselsäure-thioestern. Bei etwa 250–300 °C trat Zersetzung unter Bildung von SiS<sub>2</sub> und – abdestillierbarem – Alkyl-thioäther ein:



Diese Reaktion verlief über faßbare Zwischenstufen und konnte verallgemeinert werden. Für die Darstellung von SiS<sub>2</sub> ist eine weitere Beobachtung wesentlich: Si(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> löst bis etwa 150 °C erhebliche Mengen Schwefel. Zwischen 150–200 °C treten Si-(S)<sub>n</sub>-R-Produkte auf, die sich bei 200 °C in SiS<sub>2</sub> und R-(S)<sub>n</sub>-R zersetzen. Hierauf kann eine Variation der Darstellungsmethode von SiS<sub>2</sub> gegründet werden, die den Vorzug hat, daß bei niedriger Temperatur gearbeitet werden kann (200 °C statt 250–300 °C ohne Schwefel-Beigabe). Es entstand noch reaktionsfähigeres und von organischen Zersetzungsprodukten völlig freies SiS<sub>2</sub>. Am besten eignete sich ein Zusatz von 6 Gramm-Atom S auf 1 Mol Si(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: Aus 136 g Si(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und 96 g Schwefel wurde nach 10 min Erhitzen auf 200 °C SiS<sub>2</sub> quantitativ neben C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-S<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhalten. Diese Äthylsulfane wurden in Benzol gelöst, und die benzolische Lösung unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß abgenutscht.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 538]

## Reaktionen der Kieselsäure-thioester

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dr. HANS MÜLLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

Vorstehend wurde die Anwendung von Kieselsäure-thioestern zur Darstellung von SiS<sub>2</sub> beschrieben. Die einzelnen Ester lassen sich gut aus Bleimercaptiden und SiCl<sub>4</sub> herstellen. (Die Farbänderung gelb (Mercaptid)/weiß (PbCl<sub>2</sub>) ist ein guter Anhaltspunkt für den Ablauf der Reaktion). So konnten die bereits bekannten